

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-236890

(43)Date of publication of application : 22.10.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/61

G21K 4/00

(21)Application number : 60-078153

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1985

(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI

## (54) FLUORESCENT MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: A specific starting mixture of fluorescent material is roasted at specific temperature in a weakly reducing atmosphere to give a complex halide fluorescent material activated with divalent Eu which emits nearultraviolet light by excitement with radiation such as X-rays, electron rays or ultraviolet rays.

CONSTITUTION: For example, a mixture containing alkaline earth metal halide, alkali metal halide and a europium compound such as halide, oxide, nitrate or sulfate is roasted at 400W1,300° C in weakly reductive atmosphere to give a complex halide fluorescent material activated with divalent Eu of the formula (MII is Ba, Sr, Ca; MI is Li, Rb, Cs; X, X' are Cl, Br, I;  $0.1 \leq a \leq 20.0$ ;  $0 < x \leq 0.2$ ).

USE: A fluorescent material for radiation image conversion panel or for radiation sensitizing screen which are used in radiography for medical purposes or for non-destructive inspection of materials.

Y. X. + a M. X. : X. E. J. 6.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-236890

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月22日

C 09 K 11/61  
G 21 K 4/00

7215-4H  
8406-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑯ 特 願 昭60-78153

⑰ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑱ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地  
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

#### 2. 特許請求の範囲

##### 1. 組成式(I):



(ただし、 $M^I$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M^I$ はLi、RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XおよびX'はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 20.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体。

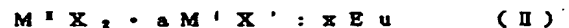
2. 組成式(I)におけるaが、 $1.5 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるXがBrおよびClのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)における $M^I$ がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)におけるxが、 $10^{-6} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

##### 6. 化学量論的に組成式(II):



(ただし、 $M^I$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M^I$ はLi、RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XおよびX'はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 20.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を真空雰囲気中で400乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、 $M^I$ 、 $M^I$ 、 $X$ 、 $X'$ 、 $a$ および $x$ の定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の製造法。

7. 組成式(II)における $a$ が、 $1.5 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

8. 組成式(II)における $X$ が $B r$ および $C l$ のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

9. 組成式(II)における $M^I$ が $B a$ であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

10. 組成式(II)における $x$ が、 $10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特

うに、この蛍光体はX線、電子線および紫外線などの放射線で励起すると390nm付近に発光極大を有する近紫外発光(瞬時発光)を示し、特にX線機などにおいて用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として有用であることが知られている。

さらに近年になって、上記二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、X線、電子線および紫外線などの放射線を照射したのち、可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は瞬発発光を示すことが見出されている。このような理由により、たとえば特開昭55-12143号公報に開示されているように、この蛍光体は、蛍光体の瞬発性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に注目されている。

#### 【発明の要旨】

本発明は新規な二価ユーロピウム賦活ハロゲン化物系蛍光体、およびその製造法を提供すること

を目的とするものである。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式(I)：



3. 発明の詳細な説明

#### 【発明の分野】

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されている複合ハロゲン化物蛍光体およびその製造法に関するものである。

#### 【発明の背景】

二価のユーロピウムで賦活したハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体( $M^I F X : Eu^{2+}$ 、ただし $M^I$ は $B a$ 、 $S r$ および $C a$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $X$ は弗素以外のハロゲンである)がよく知られている。たとえば、特公昭51-28591号公報に開示されているよ

を目的とするものである。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、 $M^I$ は $B a$ 、 $S r$ および $C a$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M^I$ は $L i$ 、 $R b$ および $C s$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； $X$ および $X'$ はそれぞれ $C l$ 、 $B r$ および $I$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 20.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)。

で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体である。

また、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の製造法は、化学量論的に

組成式(II)：



(ただし、 $M^I$ は $B a$ 、 $S r$ および $C a$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類

金属であり： $M'$ はLi、RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； $X$ および $X'$ はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 20.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を還元性雰囲気中で400乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~900nmの波長領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。また、組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると、近紫外乃至青色領域に発光（瞬時発光）を示す。

Iである）などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、2)のアルカリ金属ハロゲン化物および3)のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



（ただし、 $M^{\text{II}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M'$ はLi、RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； $X$ および $X'$ はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 20.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調整する。

本発明の蛍光体の製造法において、アルカリ土類金属ハロゲン化物( $M^{\text{II}}X_2$ )とアルカリ金属

#### 【発明の構成】

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

- 1)  $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $CaBr_2$ 、 $BaI_2$ 、 $SrI_2$ および $CaI_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、
  - 2)  $LiCl$ 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $LiBr$ 、 $RbBr$ 、 $CsBr$ 、 $LiI$ 、 $RbI$ および $CsI$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物、および
  - 3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、
- を用意する。

場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム( $NH_4X$ ；ただし、 $X$ はCl、Brまたは

ハロゲン化物( $M'X'$ )における $X$ と $X'$ は、互いに同一でもよいし、あるいは互いに異なってもよい。輝光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、ハロゲンを表わす $X$ はBrまたはClであることが好ましい。また、組成式(II)における $M^{\text{II}}X_2$ と $M'X'$ との割合を表わす $a$ 値は $1.5 \leq a \leq 10.0$ の範囲にあるのが好ましく、この場合アルカリ金属を表わす $M'$ はBaであることが、さらに輝光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式(II)におけるユーロピウムの賦活量を表わす $x$ 値は $10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調整は、

i) 上記1)、2)および3)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよ

いし、あるいは、

iii)まず、上記1)および2)の蛍光体原料を溶媒の状態で混合し、この溶媒を加温下(好ましくは50~200℃)で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熟処理を施す方法、また上記iii)の方法の変法として、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を溶媒の状態で混合し、この溶媒を乾燥する方法を利用してもよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行

組成式(I)：



(ただし、 $M^{\text{II}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M^{\text{I}}$ はLi、RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XおよびX'はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 20.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~900nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光(発光のピーク波長：390~420nm付近)を示す。

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の輝光励起スペクトルを例示

する。焼成温度は400~1300℃の範囲が適当であり、好ましくは700~1000℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5~6時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水蒸気を含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上記3)の蛍光体原料として、ユーロピウムの価数が三価のユーロピウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記弱還元性の雰囲気によって三価のユーロピウムは二価のユーロピウムに変えされる。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、

すものであり、第1図において、曲線1および曲線2はそれぞれ $BaBr_2 \cdot LiBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体および $BaBr_2 \cdot CsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の輝光励起スペクトルである。

第1図から、 $BaBr_2 \cdot LiBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体および $BaBr_2 \cdot CsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体に、放射線照射後450~900nmの波長領域の電磁波で励起すると輝光を示し、特に500~800nmの波長領域の電磁波で励起するとき高輝度の輝光を示すことが明らかである。

第2図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体の輝光発光スペクトルを例示するものであり、第2図において、曲線1および曲線2はそれぞれ $BaBr_2 \cdot LiBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体および $BaBr_2 \cdot CsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の輝光発光スペクトルである。

第2図から、 $BaBr_2 \cdot LiBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体および $BaBr_2 \cdot CsBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝光を示す。

示し、その輝光発光スペクトルのピークはそれぞれ約405nmおよび約410nmであることがわかる。従って、この蛍光体を500~800nmの波長領域の電磁波で励起した場合には、輝光発光と励起光とを分離することが容易であり、かつその輝光発光は高輝度となるものである。

以上、 $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体および  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光発光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもX線、紫外線、電子線等の放射線を照射したのち450~900nmの波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に輝光発光（発光のピーク波長：390~420nm付近）を示すことが確認されている。

また、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると近紫外乃至青色領域に発光

約410nmにあることがわかる。

以上、 $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体および  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についても紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時発光（発光のピーク波長：390~420nm付近）を示すことが確認されている。

また、本発明の蛍光体のX線および電子線励起の場合の瞬時発光スペクトルは、第3図に例示される紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルとほぼ同様であることも確認されている。さらに、第2図の曲線1および曲線2と第3図の曲線1および曲線2との比較から明らかなように、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の輝光発光スペクトルと瞬時発光スペクトルとはほぼ同じである。

第4図は、 $\text{BaBr}_2 \cdot a\text{LiBr} : 0.001$

（瞬時発光）を示す。

第3図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを例示するものであり、第3図において曲線1、2、3および4はそれぞれ、

曲線1： $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の発光スペクトル

曲線2： $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の発光スペクトル

曲線3： $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の励起スペクトル

曲線4： $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の励起スペクトル

である。第3図から、 $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体および  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体は、紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示し、その発光スペクトルのピーク波長は上記輝光発光時におけるピーク波長と同様にそれぞれ約405nmおよび

$\text{Eu}^{2+}$  蛍光体におけるa値と輝光発光強度〔80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光（632.8nm）で励起した時の輝光発光強度〕との関係を示すグラフである。第4図から明らかなように、a値が0.1≦a≦20.0の範囲にある本発明の  $\text{BaBr}_2 \cdot a\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体のうちでも、a値が1.5≦a≦10.0の範囲にある蛍光体はより高輝度の輝光発光を示す。

また、 $\text{BaBr}_2 \cdot a\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体以外の本発明の蛍光体についても、a値と輝光発光強度および瞬時発光強度それぞれとの関係は第4図と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて使用される輝光性蛍光体利用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、また同じく

医療診断および物質の非破壊検査を目的とする放射線写真法に用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として、特に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### 〔実施例1〕

臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2$ ) 297.15g、臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) 86.84g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.392gを秤量後、ボールミルで充分に混合、粉碎して蛍光体原料混合物を調製した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて850℃の温度で2時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、粉末状の二価ユーロピウム賦活臭化バリウムリチウム蛍光体 ( $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

259.81gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

#### 〔実施例5〕

実施例1において、臭化バリウムの代りに塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ ) 208.25g、および臭化リチウムの代りに碘化セシウム ( $\text{CsI}$ ) 259.81gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CsI} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

#### 〔実施例6〕

実施例1において、臭化バリウムの代りに塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ ) 208.25g、および臭化リチウムの代りに塩化ルビジウム ( $\text{RbCl}$ ) 120.92gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{RbCl} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を

#### 〔実施例2〕

実施例1において、臭化リチウムの代りに臭化セシウム ( $\text{CsBr}$ ) 212.90gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活臭化バリウムセシウム蛍光体 ( $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

#### 〔実施例3〕

実施例1において、臭化バリウムの代りに塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ ) 208.25g、及び臭化リチウムの代りに臭化ルビジウム ( $\text{RbBr}$ ) 185.37gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

#### 〔実施例4〕

実施例1において、臭化バリウムの代りに塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 110.99g、および臭化リチウムの代りに碘化セシウム ( $\text{CsI}$ )

得た。

次に、実施例1および実施例2で得られた各蛍光体を紫外線で励起した時のそれぞれの発光スペクトルおよびその励起スペクトルを測定した。得られた結果を第3図に示す。

第3図において、曲線1、2、3および4はそれぞれ、

曲線1:  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{LiBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の瞬時発光スペクトル

曲線2:  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の瞬時発光スペクトル

曲線3:  $\text{BaBr}_2$  発  $\text{LiBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の励起スペクトル

曲線4:  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CsBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の励起スペクトル

を示す。

また、実施例1～6で得られた各蛍光体をX線で励起した時の瞬時発光の輝度を測定した。その結果を第1表に示す。



第1表

相対瞬時発光輝度	
実施例1	100
実施例2	90
実施例3	50
実施例4	20
実施例5	80
実施例6	50

さらに、実施例1および実施例2で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長632.8nm)で励起したときの輝度発光スペクトル、およびその輝度発光のピーク波長における輝度励起スペクトルを測定した。得られた結果を第2図と第1図に示す。

第2図において、曲線1および曲線2はそれぞれ

第2表

相対輝度発光輝度	
実施例1	100
実施例2	80
実施例3	35
実施例4	15
実施例5	50
実施例6	30

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaBr<sub>2</sub>・LiBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaBr<sub>2</sub>・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝度励起スペクトル(それぞれ曲線1および2)である。

第2図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaBr<sub>2</sub>・LiBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaBr<sub>2</sub>・

曲線1: BaBr<sub>2</sub>・LiBr:0.001Eu<sup>2+</sup>

蛍光体の輝度発光スペクトル、

曲線2: BaBr<sub>2</sub>・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>

蛍光体の輝度発光スペクトル、

を示す。

また、第1図において、曲線1および曲線2はそれぞれ

曲線1: BaBr<sub>2</sub>・LiBr:0.001Eu<sup>2+</sup>

蛍光体の輝度励起スペクトル、

曲線2: BaBr<sub>2</sub>・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>

蛍光体の輝度励起スペクトル、

を示す。

また、実施例1~6で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、632.8nmの光で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。その結果を第2表に示す。

以下余白

・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝度発光スペクトル(それぞれ曲線1および2)である。

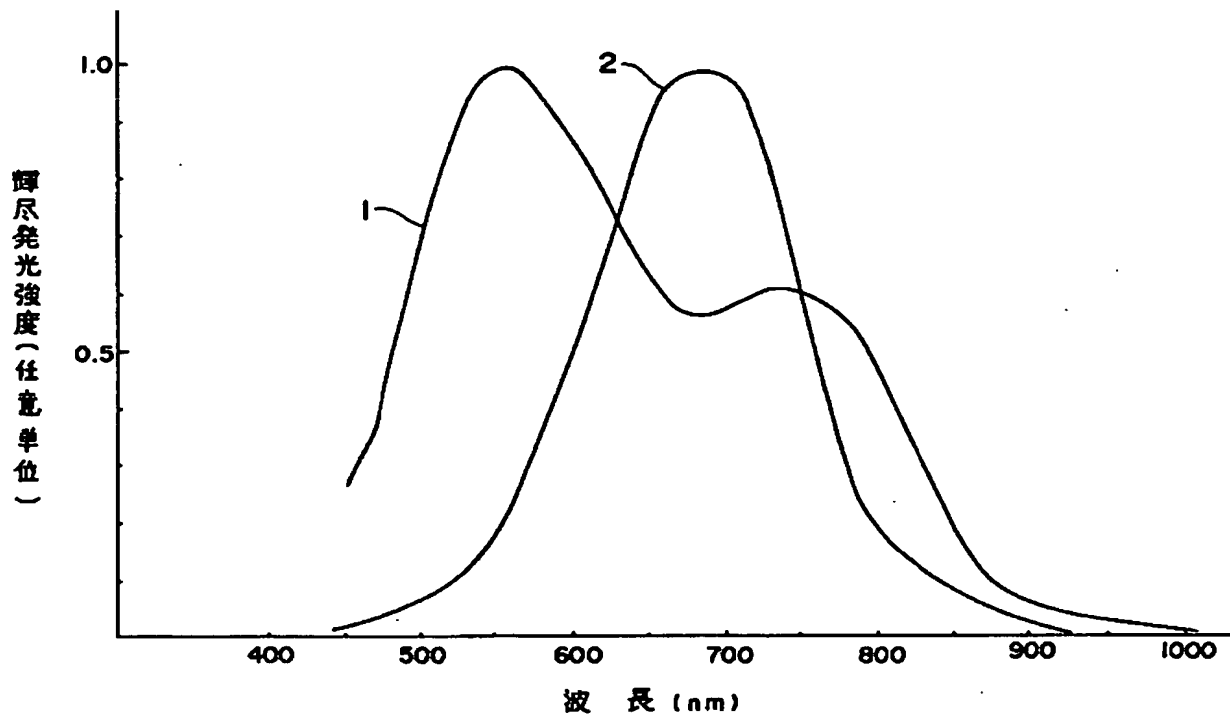
第3図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaBr<sub>2</sub>・LiBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaBr<sub>2</sub>・CsBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の紫外線励起下における瞬時発光スペクトル(曲線1および2)と、その励起スペクトル(曲線3および4)である。

第4図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaBr<sub>2</sub>・aLiBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体におけるa値と輝度発光強度との関係を示すグラフである。

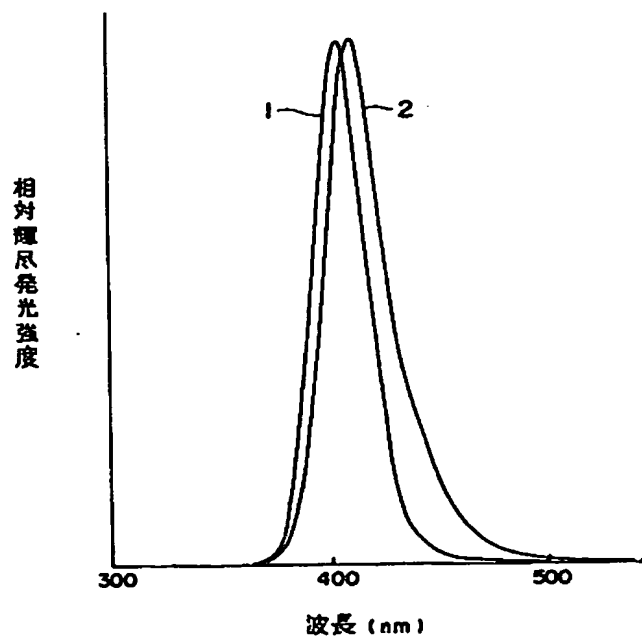
特許出願人 富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 柳川 豊 男

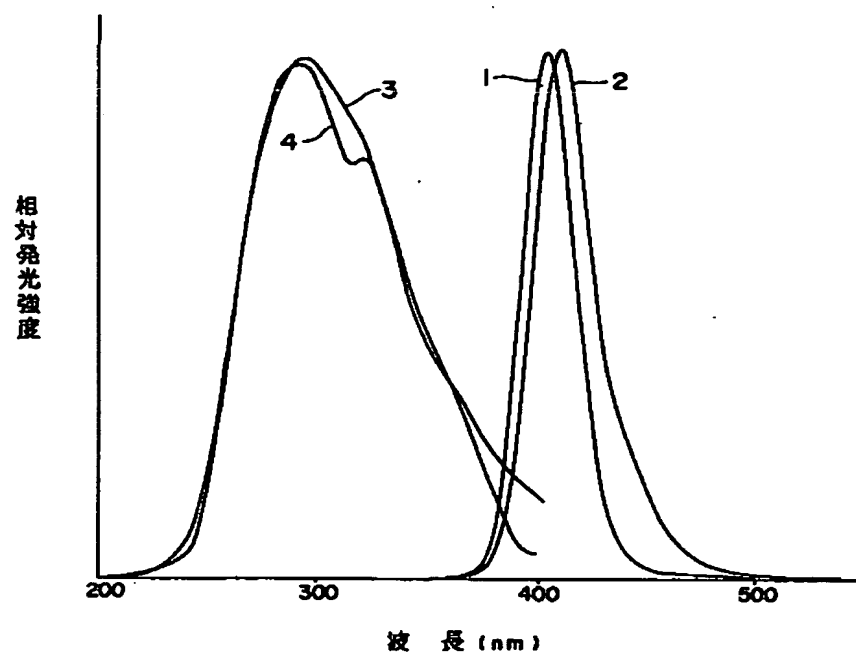
第 1 図



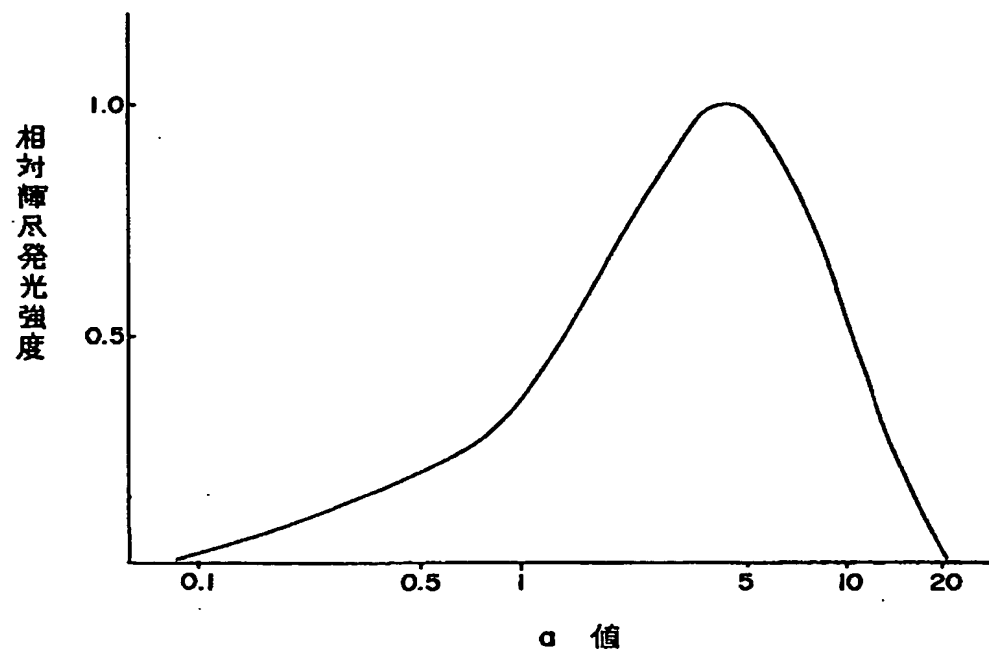
第 2 図



第 3 圖



第 4 圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.